# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-275488

(43)Date of publication of application: 25.09.2002

(51)Int.CI.

C10M129/10 C10M129/54 C10H129/76 C10M133/12 C10M133/56 C10M135/10 C10M135/24 C10M139/00 C10M159/22 C10M159/24 C10N 10:04 C10N 20:00 C10N 20:02 C10N 30:04 C10N 30:10 C10N 40:04 C10N 40:08 C10N 40:25

C10M169/04

(21)Application number : 2001-074791

(71)Applicant: NIPPON OIL CORP

(22)Date of filing: 15.03.2001

(72)Inventor: UMEKAWA TOMOHITO

**IGARASHI JINICHI** 

# (54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubricating oil composition for a long drain type internal combustion engine having a long term detergency retaining effect dealing with high power and compactification of the internal combustion engine.

SOLUTION: This lubricating oil composition for an internal combustion engine includes (A) a mineral oil and/or synthetic oil having dynamic viscosity of 2-8 mm2/s at 100° C and including 0-15 mass % of total aromatic compounds as a base oil, (B) 2-15 mass %, based on the total amount of the composition, of a polybutenylsuccinimide and/or its derivative having ≥6,500 of weight average molecular weight and (C) 0.1-2 mass %, based on the total amount of the composition, of an amine-based ash free antioxidant.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **CLAIMS**

# [Claim(s)]

[Claim 1] (A) An internal-combustion-engine-oil constituent with which kinematic viscosity in 100 degree C is characterized by for a total aromatic series content making base oil mineral oil and/or synthetic oil of 0 - 15 mass %, and doing polybutenyl succinimid whose (B) weight average molecular weight is 6,500 or more, and/or its derivative on constituent whole-quantity criteria, and doing 0.1-2 mass % content of 2 - 15 mass % and (C) amine system ash-free antioxidant on constituent whole-quantity criteria in 2-8mm2/s.

[Claim 2] (D) An internal-combustion-engine-oil constituent according to claim 1 characterized by containing a phenol system ash-free antioxidant in a 0.2 - 3 mass % pan on constituent whole-quantity criteria.

[Claim 3] (E) An internal-combustion-engine-oil constituent according to claim 1 or 2 characterized by containing further at least one sort of alkaline-earth-metal system detergent chosen from a group which consists of alkaline-earth-metal sulfonate, alkali earth metal phenate, and an alkaline-earth-metal SARISHI rate.

## [Translation done.]

٠

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-275488 (P2002-275488A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51) Int.Cl.7	識別記号	ΡI		テーマコート*(参考)		
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04				
129/10		12	9/10			
129/54		12	9/54			
129/76		12	9/76			
133/12			3/12			
	審査請求	未請求 請求項	<b>種の数3 OL (全</b>	: 11 頁) 最終頁に続く		
(21)出顯番号	特顧2001-74791(P2001-74791)	(71)出顧人	000004444			
			新日本石油株式会	社		
(22)出願日	平成13年3月15日(2001.3.15)	東京都港区西新橋1丁目3番12号				
		(72)発明者	梅川 智史			
•			神奈川県横浜市中	区千鳥町8番地 日石三		
			<b>菱株式会社潤滑油</b>	部潤滑油研究所内		
		(72)発明者	五十嵐 仁一			
			神奈川県横浜市中	区千鳥町8番地 日石三		
			菱株式会社潤滑油	部潤滑油研究所內		
		(74)代理人	100103285			
			弁理士 森田 順	之 (外1名)		
				最終頁に続く		

# (54) 【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

# (57)【要約】

【課題】 内燃機関の高出力化、コンパクト化が進む 中、長期に渡って清浄性維持効果の高いロングドレイン 型の内燃機関用潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 100℃における動粘度が2~8 mm²/sで、全芳香族含有量が0~15質量%の鉱油及び/又は合成油を基油とし、(B) 重量平均分子量が6,500以上であるポリブテニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体を組成物全量基準で2~15質量%、及び(C)アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.1~2質量%含有する内燃機関用潤滑油組成物とすることにより上記課題を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 100℃における動粘度が2~8 mm²/sで、全芳香族含有量が0~15質量%の鉱油及び/又は合成油を基油とし、(B) 重量平均分子量が6,500以上であるポリブテニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体を組成物全量基準で2~15質量%、及び(C)アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.1~2質量%含有することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項2】 (D) フェノール系無灰酸化防止剤を組 10 成物全量基準で0.2~3質量%さらに含有することを 特徴とする請求項1記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項3】 (E) アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシレートからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属系清浄剤をさらに含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関用潤滑油組 20 成物に関し、詳しくは、長時間に渡って清浄性が維持できる内燃機関用潤滑油組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年、環境への配慮から、自動車におい ては燃費の向上が大きな課題となっているが、廃棄物処 理の規制が厳しくなって行く中で、自動車の廃油処理に ついても全世界にて問題となりつつある。現状において は、国産車のガソリンエンジン油の推奨交換距離は、各 自動車メーカーとも、10,000~15,000km 程度となっているが、廃油を減らすためにはさらなるエ 30 ンジン油の長寿命化が必要となってくる。一方、エンジ ン油は、エンジンからのブローバイガスに含まれる窒素 酸化物ガスにより過酷な酸化劣化雰囲気に常時晒されて いるが、近年のエンジンに見られる高出力化やコンパク ト化、オイルパン容量の減少が進められ、これまで以上 に窒素酸化物ガスに対する耐久性が嘱望されるようにな っている。特にガソリンエンジンはディーゼルエンジン と比較して窒素酸化物の発生量が多いことが知られてお り、エンジン油の性能を長期に渡り発現させることは非 常に困難であった。エンジン油の長寿命化の手法として 40 は、酸化安定性に悪影響を与える成分、例えば、芳香族 分、硫黄分、塩基性窒素分等を十分除去した精製度の高 い鉱油系基油を使用することが有効であり、さらに酸化 防止剤の効果がより高く得られる合成系基油を使用する ことがより有効であることが一般に知られているが、こ のような基油と通常使用されている添加剤の組み合わせ では長期に渡りその性能、特に清浄性能を維持すること は困難であり、エンジン油の推奨交換距離の延長には限 界があった。

## [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような問題に鑑み、基油の選択のみならず、最適な添加剤配合の見直しを行い、長期に渡って清浄性に優れ、廃油の低減を可能とさせる長寿命の内燃機関用潤滑油組成物を提供することである。

2

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは長期間に渡って清浄性に優れた内燃機関用潤滑油組成物を開発するべく鋭意検討を重ねた結果、特定の基油に特定の添加剤を配合することで、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(A) 100℃における動粘度が2~8 mm²/s で、全芳香族含有量が0~15質量%の鉱油及び/又は合成油を基油とし、(B) 重量平均分子量が6,500以上であるポリブテニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体を組成物全量基準で2~15質量%、及び(C)アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.1~2質量%含有する内燃機関用潤滑油組成物に関する。また、本発明は、前記組成物にさらに(D)フェノール系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.2~3質量%含有する内燃機関用潤滑油組成物に関する。また、本発明は、前記組成物に(E)アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシレートからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属系清浄剤をさらに含有させてなる内燃機関用潤滑油組成物に関する。

[0005]

【発明の実施の形態】本発明の内燃機関用潤滑油組成物 における(A)成分は、鉱油及び/又は合成油からなる 特定の基油である。鉱油としては、具体的には、原油を 常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤 脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろ う、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を 適宜組み合わせて精製したパラフィン系あるいはナフテ ン系等の油やノルマルパラフィン等が使用でき、溶剤精 製、水素化精製処理したものが一般的であるが、芳香族 分をより低減することが可能である高度水素化分解プロ セスやGTL Wax (ガス・トゥー・リキッド・ワッ クス)を異性化した手法で製造したものがより好まし い。合成油としては、具体的には、ポリーαーオレフィ ン (例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリ ゴマー、エチレンープロピレンオリゴマー等)、ポリー αーオレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イ ソブテンオリゴマーの水素化物、イソパラフィン、アル キルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(例え ば、ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペー ト、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペー ト、ジオクチルセバケート等)、ポリオールエステル (例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリ 50 メチロールプロパンペラルゴネート、トリメチロールプ

ロパンイソステアリネート等のトリメチロールプロパンエステル;ペンタエリスリトール2ーエチルへキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のペンタエリスリトールエステル)、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、およびポリフェニルエーテル等が挙げられる。本発明における(A)成分としてはこれらの鉱油および合成油の中から選ばれる1種又は2類以上の任意の混合油を使用することができる。

【0006】(A) 成分の100℃における動粘度は2~8 mm²/sの範囲であることが必要であり、その好ましい範囲は3~7 mm²/sである。(A) 成分の100℃における動粘度が2 mm²/s未満では、内燃機関から発生する熱による基油の蒸発損失が多くなり、粘度増加や排気ガスへの悪影響が懸念されるため好ましくない。また該動粘度が8 mm²/sを超える場合、粘性抵抗による動力損失が大きくなり、省燃費性能に劣るため好ましくない。また、(A) 成分の芳香族含有量は0~15質量%の範囲であることが必要であり、その好ましい範囲は0~10質量%、特に好ましい範囲は0~5質量%である。(A) 成分の芳香族分含有量が15質量%を超える場合には酸化安定性が悪化し、長期間に渡って優れた清浄性を維持することができないため好ましくない。なお、本発明でいう全芳香族含有量とはASTM\*

\* D2549に規定される方法に準拠して測定した芳香 族留分 (aromatics fraction) 含有 量を意味している。

【0007】また、(A) 成分として混合油を用いる場合は、混合油の100℃における動粘度が2~8 mm²/sの範囲で、かつ全芳香族含有量が0~15質量%の範囲を満足する限りにおいては、混合油の一つの油がこの範囲から外れる基油、例えば、100℃における動粘度が8 mm²/sを超える基油、あるいは芳香族含有量が15質量%を超える基油等、であっても適宜混合して使用することができる。また、(A) 成分の粘度指数としては、特に制限はないが、110以上であることが好ましく、120以上であることが特に好ましい。粘度指数の高い基油を使用することにより、より酸化安定性が高く、低温粘度特性に優れた組成物を得ることができる。

【0008】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(B)成分は、重量平均分子量が6,500以上であるポリブテニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体である。ポリブテニルコハク酸イミドとしては、下記一般式(1)又は(2)で表されるポリブテニルコハク酸イミドが挙げられる。

【0009】 【化1】

$$\begin{array}{c}
\text{PIB} & \text{O} \\
\text{N-(CH2CH2NH)} & \text{CH2CH2N}
\end{array}$$
(1)

【0010】 【化2】

PIB 
$$N + (CH_2CH_2NH_1)H$$
 (2)

【0011】一般式(1)又は(2)におけるPIBはポリブテニル基を示し、高純度イソブテンあるいは1-ブテンとイソブテンの混合物をフッ化ホウ素系触媒あるいは塩化アルミニウム系触媒で重合させて得られるポリブテンから得られるものであり、ポリブテン混合物中において末端にビニリデン構造を有するものが通常5~100mo1%含有される。また、スラッジ抑制効果に優れる点からnは2~5の整数、好ましくは3~4の整数であることが望ましい。また、該ポリブテンは、製造過程の触媒に起因し、残留する微量のフッ素分や塩素分を吸着法や十分な水洗等の適切な方法により十分除去されたものが特に好ましく、これらフッ素や塩素の含有量としては50質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以下、まり好ましくは10質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以下、まり好ましくは10質量p

30 しくは1質量ppm以下とすることが望ましい。

【0012】一般式(1)又は(2)のコハク酸イミドの製造法としては特に制限はないが、例えば、上記ポリブテンを塩素化したもの、好ましくは塩素やフッ素が充分除去されたポリブテンを無水マレイン酸と100~200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンと反応させることにより得ることができる。なお、ビスコハク酸イミドを製造する場合は、該ポリブテニルコハク酸をポリアミンの2倍量(モル比)反応させれば良く、モノコハク酸イミドを製造する場合は、該ポリブテニルコハク酸とポリアミンを等量(モル比)で反応させれば良い。これらの中では、スラッジ分散性に優れる点から、ポリブテニルビスコハク酸イミドであることが好ましい。

程の触媒に起因し、残留する微量のフッ素分や塩素分を 【0013】また、(B) 成分のうち、ポリブテニルコ 吸着法や十分な水洗等の適切な方法により十分除去され ハク酸イミドの誘導体としては、上記一般式 (1) 又は たものが特に好ましく、これらフッ素や塩素の含有量と (2)で表される化合物に、例えば、ホウ素化合物、含 しては50質量ppm以下、より好ましくは10質量p m以下、更に好ましくは5質量ppm以下、特に好ま 50 /又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化

した化合物等が挙げられる。一般式(1)又は(2)の 化合物に作用させるホウ素化合物としては、ホウ酸、ホ ウ酸塩、ホウ酸エステル類等が挙げられる。ホウ酸とし ては、具体的には例えばオルトホウ酸、メタホウ酸及び テトラホウ酸等が挙げられる。ホウ酸塩としては、ホウ 酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニ ウム塩等が挙げられ、より具体的には、例えばメタホウ 酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過 ホウ酸リチウム等のホウ酸リチウム; メタホウ酸ナトリ ウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホ 10 ウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリ ウム等のホウ酸ナトリウム;メタホウ酸カリウム、四ホ ウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、 八ホウ酸カリウム等のホウ酸カリウム; メタホウ酸カル シウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム、 四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウム等のホウ酸 カルシウム;メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネ シウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシ ウム、六ホウ酸マグネシウム等のホウ酸マグネシウム; 及びメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、 五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ 酸アンモニウム等が挙げられる。また、ホウ酸エステル としては、ホウ酸と好ましくは炭素数1~6のアルキル アルコールとのエステル等が挙げられ、より具体的には 例えば、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸ト リメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸 トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、 ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチ ル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。上記ホウ素化合 物を作用させたコハク酸イミド誘導体は、耐熱性、酸化 30 安定性に優れることから好ましく用いられる。

【0014】また、一般式(1)又は(2)の化合物に 作用させる含酸素有機化合物としては、具体的には、例 えば、ぎ酸、酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、乳 酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル 酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリ ン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、 パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン 酸、ノナデカン酸、エイコサン酸等の炭素数1~30の モノカルボン酸や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット 酸、ピロメリット酸等の炭素数2~30のポリカルボン 酸若しくはこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素 数2~6のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ (ポリ) オキシアルキレンカーボネート等が挙げられる。このよ うな含酸素有機化合物を作用させることで、例えば、一 般式(1)又は(2)の化合物におけるアミノ基又はイ ミノ基の一部又は全部が次の一般式(3)で示す構造に なると推定される。

[0015]

【化3】

【0016】ここで $R^1$ は水素、炭素数 $1\sim240$ アルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基、又は $-O-(R^2O)_m$ Hで表されるヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレン基を示し、 $R^2$ は炭素数 $1\sim40$ アルキレン基、mは $1\sim50$ 整数を示す。これらの中ではアミノ基又はイミノ基の全てにこれら含酸素有機化合物を作用させたものを主成分とするポリブテニルビスコハク酸イミドがスラッジ分散性に優れるため好ましく用いられる。そのような化合物は、例えば(1)式の化合物1モルに対し(n-1)モルの含酸素有機化合物を作用させることで得られる。このような含酸素有機化合物を作用させたコハク酸イミド誘導体は、スラッジ分散性に優れ、特にヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネートを作用させたものが好ましい。

【0017】本発明において、(B)成分は上記ポリブ テニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体の中から選 ばれる任意のものが使用可能であるが、その重量平均分 子量は、6,500以上、好ましくは7,000以上、 より好ましくは8,000以上、特に好ましくは9,0 00以上であることが必要である。 重量平均分子量が 6,500未満では、非極性基のポリブテニル基の分子 量が小さくスラッジの分散性に劣り、また、酸化劣化の 活性点となる恐れのある極性基のアミン部分が相対的に 多くなって酸化安定性に劣るため、本願発明のような長 寿命化効果は得られないと考えられる。一方、(B)成 分の重量平均分子量の上限値は特に制限はないが、低温 粘度特性の悪化を防止する観点から、20,000以下 であることが好ましく、15,000以下であることが 特に好ましい。なお、ここでいう重量平均分子量とは、 ウォーターズ製の150-C ALC/GPC装置に東 ソー製のGMHHR-M(7.8mmID×30cm) のカラムを2本直列に使用し、溶媒としてはテトラヒド ロフラン、温度23℃、流速1mL/分、試料濃度1質 量%、試料注入量75 µ L、検出器示差屈折率計(R I)で測定したポリスチレン換算の<u>重量</u>平均分子量のこ とである。

【0018】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (B) 成分の含有量は、組成物全量基準で、その下限値 は2質量%、好ましくは3質量%であり、一方、その上 限値は15質量%、好ましくは10質量%である。

(B) 成分の含有量が2重量%に満たない場合は、十分な清浄性効果が発揮できず、一方、その含有量が15質量%を超える場合は、低温粘度特性の悪化及び抗乳化性が悪化するためそれぞれ好ましくない。

【0019】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (C)成分はアミン系無灰酸化防止剤であり、具体的に 50 は、フェニルーαーナフチルアミン、アルキルフェニル

α - ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、 N, N'ージフェニルーpーフェニレンジアミン及びこ れらの混合物が挙げられる。ここでアルキル基としては 炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられ る。本発明における(C)成分の含有量は組成物全量基 準で0.1~2質量%、好ましくは0.2~1.5質量 %、特に好ましくは0.4~1.4質量%であり、その 含有量が0.1質量%未満の場合、本発明の組成物が長 期間に渡って優れた清浄性を発揮させることができず、 一方、含有量が2質量%を超える場合、組成物の貯蔵安 10 定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0020】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における (D) 成分はフェノール系無灰酸化防止剤であり、具体 的には、例えば、4,4'ーメチレンビス(2,6-ジ -tert-ブチルフェノール)、4,4'ービス (2, 6-i)ーtertーブチルフェノール)、4, 4'ービス(2-メチルー6-tertーブチルフェノ  $- \mu$ )、2,2'-メチレンビス(4-エチルー6-t ertーブチルフェノール)、2,2'ーメチレンビス  $(4-\lambda f n - 6 - t e r t - 7 f n 7 r 1 - n)$ 4, 4' ーブチリデンビス (3-メチル-6-tert ーブチルフェノール)、4,4'ーイソプロピリデンビ ス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ーノニルフェノー ル)、2,2'ーイソブチリデンビス(4,6-ジメチ ルフェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチル -6ーシクロヘキシルフェノール)、2,6ージーte rtーブチルー4ーメチルフェノール、2,6-ジーt ertーブチルー4ーエチルフェノール、2,4ージメ チルー6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジー 30 $tert-\alpha-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,$ 6-9-tert-7+n-4 (N, N' -9+7+n-4ミノメチルフェノール)、4,4'ーチオビス(2-メ チルー6-tertーブチルフェノール)、4, 4'ー チオビス (3-メチルー6-tert-ブチルフェノー ル)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert ーブチルフェノール)、ビス(3-メチルー4-ヒドロ キシー5ーtertーブチルベンジル)スルフィド、ビ ス(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシベ ンジル)スルフィド、2,2'ーチオージエチレンビス 40 [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクチルー3ー(3, 5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリデシルー3ー(3,5-ジーte rtーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオネー ト、ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロ ピオネート]、オクタデシルー3ー(3,5-ジーte r t ーブチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオネー ト、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、これら 50

の中でも分子量が240以上のフェノール系化合物は、 分解温度が高く、より高温条件においてもその効果が発 揮されるため、本発明の内燃機関用潤滑油組成物により 好ましく用いられる。

【0021】本発明における(D)成分の含有量は任意 であるが、組成物全量基準で0.2~3質量%、好まし くは0. 4~2. 5質量%、特に好ましくは0. 6~2 質量%含有するのが望ましい。その含有量が0.2質量 %未満の場合、本発明の組成物が長期間に渡って優れた 清浄性を発揮させることができず、一方、含有量が3質 量%を超える場合、組成物の貯蔵安定性が悪化するた め、それぞれ好ましくない。本発明の(A)、(B)お よび(C)成分を含有する組成物に、さらに(D)成分 を組み合わせることで、より長期に渡り優れた清浄性を 発揮させることが可能となる。なお、その場合、本発明 における(C)成分及び(D)成分の合計の含有量とし ては、組成物全量基準で0.3~5質量%、好ましくは 0. 5~3質量%、特に好ましくは0. 8~2質量%で ある。

【0022】本発明における(E)成分はアルカリ土類 金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート及びア ルカリ土類金属サリシレートからなる群より選ばれる少 なくとも1種のアルカリ土類金属系清浄剤である。アル カリ土類金属スルホネートとしては、分子量300~ 1,500、好ましくは400~700のアルキル芳香 族化合物をスルホン化することによって得られるアルキ ル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネ シウム塩及び/又はカルシウム塩であり、カルシウム塩 が好ましく用いられる。上記アルキル芳香族スルホン酸 としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成ス ルホン酸等が挙げられる。ここでいう石油スルホン酸と しては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合 物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生 する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成 スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキル ベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィン をベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖 状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをス ルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のア ルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられ る。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化する 際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発 煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

【0023】アルカリ土類金属フェネートとしては、ア ルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、 アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ土類 金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩が 挙げられ、例えば下記の一般式(4)~(6)で表され るものを挙げることができる。

[0024]

【化4】

$$R^{2} \longrightarrow R^{10}$$

【0025】 【化5】

$$R^{11} \longrightarrow S_{x} \longrightarrow R^{12}$$

[0026] 【化6】

$$R^{13}$$
  $CH_2$   $R^{14}$  (6)

【0027】式中、R9、R10、R11、R12、R13及び R<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、それぞれ 炭素数4~30、好ましくは6~18の直鎖又は分枝の アルキル基を示し、M1、M2及びM3は、それぞれアル カリ土類金属、好ましくはカルシウム及び/又はマグネ シウムを示し、xは1または2を示す。上式中、R9、 R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>としては、具体的に は、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、 オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデ シル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル 30 基 ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル 基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコ シル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル 基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル 基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、こ れらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキ ル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。ア ルカリ土類金属サリシレートとしては、アリキルサリチ ル酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/ 又はカルシウム塩が挙げられ、例えば下記の一般式

(7) で表されるものを挙げることができる。

[0028]

【化7】

$$\begin{bmatrix} R^{15} & OH \\ CO_2 \end{bmatrix}_2 M^4$$
 (7)

【0029】式中、 $R^{15}$ は炭素数 $4\sim30$ 、好ましくは $6\sim18$ の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 $M^4$ はア

ルカリ土類金属、好ましくはカルシウム及び/又はマグネシウムを示す。R<sup>15</sup>としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。

10

【0030】また、アルカリ土類金属スルホネート、ア ルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシ レートとしては、上記のアルキル芳香族スルホン酸、ア ルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、 アルキルフェノールのマンニッヒ反応物、アリキルサリ チル酸等を直接、マグネシウム及び/又はカルシウムの アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類 金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリ ウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属 塩と置換させること等により得られる中性(正塩)アル カリ土類金属スルホネート、中性(正塩)アルカリ土類 金属フェネート及び中性(正塩)アルカリ土類金属サリ シレートだけでなく、中性アルカリ土類金属スルホネー ト、中性アルカリ土類金属フェネート及び中性アルカリ 土類金属サリシレートと過剰のアルカリ土類金属塩やア ルカリ土類金属塩基を水の存在下で加熱することにより 得られる塩基性アルカリ土類金属スルホネート、塩基性 アルカリ土類金属フェネート及び塩基性アルカリ土類金 属サリシレートや、中性アルカリ土類金属スルホネー ト、中性アルカリ土類金属フェネート及び中性アルカリ 土類金属サリシレートの存在下で、アルカリ土類金属の 水酸化物と炭酸ガス又はホウ酸とを反応させることによ り得られる過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属スル ホネート、過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属フェ ネート及び過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属サリ シレートも含まれる。

【0031】本発明においては、上記の中性アルカリ土 類金属塩、塩基性アルカリ土類金属塩、過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属塩及びこれらの混合物等を用いることができる。これらの中でも、長期間に渡る清浄性を維持する観点から、過塩基性カルシウムスルホネートと過塩基性カルシウムフェネートとを組み合わせたもの、あるいは過塩基性カルシウムサリシレートを使用することが好ましく、過塩基性カルシウムサリシレートを使用することが特に好ましい。金属系清浄剤は、通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が 1.0~20質量%、好ましくは2.0~16質量%の

12

ものを用いるのが望ましい。本発明で用いるアルカリ土 類金属系清浄剤の全塩基価は任意であるが、通常、全塩 基価が500mgKOH/g以下、好ましくは150~ 450mgKOH/gのものを用いるのが望ましい。な おここでいう全塩基価は、JIS K2501(199 2) の「石油製品及び潤滑油-中和価試験方法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味 している。

【0032】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における アルカリ土類金属系清浄剤の含有量は任意であるが、組 10 成物全量基準で、0.1~10質量%、好ましくは0. 5~8質量%、より好ましくは1~5質量%含有するの が望ましい。この含有量が10質量%を超える場合は、 その含有量に見合うだけの効果が得られないため好まし くない。

【0033】本発明における内燃機関用潤滑油組成物は そのままでも長期間に渡って清浄性に優れるものである が、さらにその性能を向上させるために、その目的に応 じて潤滑油に一般的に使用されている任意の添加剤を含 有させることができる。このような添加剤としては、例 20 えば、(B)成分以外の無灰分散剤、摩耗防止剤、摩擦 調整剤、粘度指数向上剤、(C)及び(D)成分以外の 酸化防止剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活 性化剤、消泡剤、着色剤等の添加剤等を挙げることがで きる。

【0034】(B)成分以外の無灰分散剤としては、重 量平均分子量が6,500未満であるアルキル基又はア ルケニル基を有するコハク酸イミド及びその誘導体、炭 素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を有す るベンジルアミン若しくはポリアミン並びにこれらの誘 30 導体等が挙げられる。 これらの誘導体としては、 上記コ ハク酸イミドやベンジルアミン、ポリアミン等に前述の ようなホウ素含有化合物、前述のような含酸素有機化合 物等を作用させたものが挙げられる。 摩耗防止剤として は、リン酸エステル、亜リン酸エステル及びこれらのア ミン塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルチオ リン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛等のリン系化合物、 ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛、ジスルフィド類、 硫化オレフィン類、硫化油脂類等の硫黄系化合物等及び これらの任意混合物等が挙げられる。

【0035】摩擦調整剤としてはジチオカルバミン酸モ リブデンやジチオリン酸モリブデン等の有機モリブデン 化合物、炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル 基、特に炭素数6~30の直鎖アルキル基又は直鎖アル ケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合 物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等及 びこれらの任意混合物が挙げられる。これらの中ではジ チオカルバミン酸モリブデンが摩擦低減効果及びその維 持性に優れるため、特に好ましく用いられる。

【0036】粘度指数向上剤としては、具体的には、各 50 01~10質量%、粘度指数向上剤では0.1~20質

種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上 のモノマーの重合体若しくは共重合体、又はその水添物 などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はさらに窒 素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させ たいわゆる分散型粘度指数向上剤、非分散型又は分散型 エチレンーαーオレフィン共重合体(α ーオレフィン としてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例 示できる) 若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若 しくはその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体、 スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体及びポリア ルキルスチレン等並びにこれらの混合物が挙げられる。 これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮 して選定することが必要である。具体的には、粘度指数 向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポ リメタクリレートの場合では、5,000~1,00 0,000、好ましくは10,000~350,000 のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は 800~5,000、好ましくは1,000~4,00 0のものが、エチレン-α-オレフィン共重合体又はその 水素化物の場合は800~500、000、好ましくは 3,000~200,000のものが好ましい。またこ れら粘度指数向上剤の中でもポリメタクリレートは低温 粘度特性を改善し、省燃費性を向上させることから好ま しく用いられる。

【0037】(C)及び(D)成分以外の酸化防止剤と しては、アルキルジチオカルバミン酸エステル等が挙げ られる。腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール系、 トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾー ル系化合物等が挙げられる。防錆剤としては、多価アル コールエステル、石油スルホネート、アルキルベンゼン スルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アル ケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が 挙げられる。抗乳化剤としては、ポリオキシエチレンア ルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニル エーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテ ル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性 剤等が挙げられる。金属不活性化剤としては、イミダゾ リン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メ ルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はそ の誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィ ド、1,3,4ーチアジアゾリルー2,5ービスジアル キルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベン プロピオンニトリル等が挙げられる。消泡剤としては、 シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエ ーテル等が挙げられる。

【0038】これらの添加剤を本発明の内燃機関用潤滑 油組成物に含有させる場合には、その含有量は潤滑油組 成物全量基準で、(B) 成分以外の無灰分散剤では0.

量%、摩耗防止剂、摩擦調整剂、粘度指数向上剂、 (C) 及び(D) 成分以外の酸化防止剤、腐食防止剤、 防錆剤、抗乳化剤では、それぞれ0.01~5質量%、 金属不活性化剤では0.005~1質量%、消泡剤では 0.0005~1質量%の範囲で通常選ばれる。

【0039】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、二輪 車、四輪車、発電用、舶用等のガソリンエンジン、ディ ーゼルエンジン、ガスエンジン等の内燃機関用潤滑油と して好ましく使用することができるが、その他長期間に 性能が要求される潤滑油、例えば自動又は手動変速機等 の駆動系用潤滑油、湿式ブレーキ、油圧作動油、タービ ン油等の潤滑油としても好適に使用することができる。 [0040]

【実施例】以下に本発明の内容を実施例及び比較例によ り具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに 限定されるものではない。なお、これらの潤滑油組成物 の性能は、以下の試験法にて評価した。

【0041】[JASO VG20E清浄性試験 (改) ] 社団法人 自動車技術会規格 (JASO M3 31-91) に規定されている自動車ガソリン機関潤滑 油の清浄性試験法に準拠し、エンジン右側ロッカーカバ ーのスラッジ評点を50時間毎に評価し、該評点が9. 0以下になるまで試験を継続実施した。

【0042】 (実施例1~7、比較例1~7) 本発明に 係る内燃機関用潤滑油組成物の組成を表1の実施例1~ 7に示した。また、比較として、本発明の必須要件を満 たさない組成物の組成を表2に示した。これらの組成物 について、前記試験法によりロッカーカバー評点が9. 0以下になるまでの試験時間を表1及び表2に示した。

表1において実施例1~7の本発明に係る組成物は、市 版油 (表2比較例7:API SJ/ILSAC GF - 2油:推奨交換距離は10,000~15,000k m) に比べ、いずれも極めて長期間に渡って清浄性に優 れたものであると言える。特に(E)アルカリ土類金属 系清浄剤としてカルシウムサリシレートを含有させた場 合には、鉱油系基油のみを使用した場合(実施例7)、 あるいは鉱油系基油に合成油を少量混合した場合(実施 例1~5)であっても合成油のみを基油として使用した 渡って清浄性能が要求される、すなわちロングドレイン 10 場合(実施例 6)と同等程度に長期間に渡る清浄性維持 効果が得られた。

【0043】一方表2において、本願発明に使用される (B) 成分以外の無灰分散剤を使用した場合(比較例 1、2、5)、無灰分散剤の含有量を比較例7(市販A PISJ/ILSAC GF-2油) の無灰分散剤量の 2倍以上とし、上記のように清浄性維持効果に優れる (E) カルシウムサリシレートを含有させたにも関わら ず、清浄性の維持効果は改善されず、このような無灰分 散剤は長期間に渡る清浄性維持の相乗効果が得られない ことがわかる。また、合成油のみを基油として用い、 (B) 成分、(E) カルシウムサリシレートを規定量含 有させたとしても、無灰酸化防止剤として(D)フェノ ール系無灰酸化防止剤のみを含有させた場合(比較例 6) には本願発明の長期間に渡る清浄性維持効果は見ら れない。同様に (B) 成分の含有量が本願発明の下限規 定量(2質量%)未満の場合(比較例3)、基油の芳香 、族分が15質量%を超える場合(比較例4)にも本願発 明のような長期間に渡る清浄性維持効果は得られない。 [0044]

30 【表1】

		実施例:	実施例2	実施例3	実施例4	安施例5	安饰例6	安炼例7
基油								
<b>鉱油</b> ー1 <sup>1)</sup>	黄量%	40	40	40	40	40	-	50
鉱油-22)	黄量%	45	45	45	45	45	-	-
<b>鉱油−3<sup>3)</sup></b>	黄星%	-	-	-	-	-	-	50
PAO <sup>5)</sup>	質量%	-	-	-	-	-	80	_
エステル6)	質量%	15	15	15	15	15	20	-
基油の性状								
動粘度(100°C)	mm²/s	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.4	4.0
全芳香族分	双重%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.0	11.6
無灰分散剤								
每灰分散剂~1 <sup>7)</sup>	黄萤%	4.0	4.0	-	-	4.0	4.0	4.0
無灰分散剤−2 <sup>87</sup>	質量%	-	-	3.2	3.2	-	-	-
無灰分飲剂─3 <sup>97</sup>	質量%	- 1	-	-	-	-	-	_
無灰分散剂-4103	東世%		-	-	-	-	-	_
無灰酸化防止剂								
フェノール系 <sup>11)</sup>	實量%	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アミン系187	東重%	1.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
全異系清浄剤								
カルシウムスルホネート13)	黄量%	-	1	-	-	1.8	1.8	-
カルシウムフェネート14)	質量%	-	-	-	-	0.5	0.5	-
カルシウムサリシレート15)	黄量%	4.0	4.0	4.0	4.0	-	_	4.0
MoDTC <sup>16)</sup>	異量%	0.6	0.5	0.6	-	0.6	0.6	0.6
その他添加剤***	質量%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ロッカーカバースラッジ評点が9	時間	600	650	650	650	600	850	550
以下になる時間								

[0045]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
基油								
<b>鉱油-1<sup>1)</sup></b>	質量%	40	40	40	-	-	-	13
<b>焦油−2²</b> )	黄量%	45	45	45	-	-	-	-
<b>能油−3³</b> ′	重量%	· -	-	-	100	100	_	85
<b>献油-4<sup>43</sup></b>	<b>11%</b>	- 1	-	- 1	-	-	-	22
PAO <sup>5)</sup>	東量%	-	- 1	- 1	-	-	80	-
エステル6)	黄量%	15	15	15	_	-	20	-
基始の性状								
勵粘度(100°C)	mm²/s	5.0	5.0	5.0	4,0	4.0	5.4	5.2
全芳香族分	黄量%	2,5	2.5	2.5	21,9	21,9	0.0	21.5
<b>無灰分散剤</b>								
報灰分散第~1 <sup>7)</sup>	質量%	-	-	1.4	4.0	-	4.0	-
無灰分散剂−2 <sup>8)</sup>	質量%	-	-	- 1	-	-	-	
無灰分散剤-3 <sup>0)</sup>	質量%	4.0	-	-	-	2.0	-	-
無灰分散剂-4103	質量%	-	4.0	-	-	2.0	-	1.8
<b>氟灰酸化防止剂</b>								
フェノール系 <sup>11)</sup>	黄量%	1.0	1.0	1.0	1,0	1.0	1.5	1.0
アミン系**	東量%	0,5	0.5	0.5	0.5	0,5		0.5
金属系滑净剂								
カルシウムスルホネート13)	質量%	-	-	-	-	1.8	- 1	1.8
カルシウムフェネート143	質量%	-	-	-	-	0.5	-	0.5
カルシウムサリシレート15)	東景%	4,0	4.0	4.0	4.0	-	4.0	
MoDTC <sup>18)</sup>	五十%	0.6	0,6	0.6	-	•	0.6	ı
その他焉加剤17)	東重%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ロッカーカバースラッジ評点が9 以下になる時間	跨面	400	400	300	400	400	400	400

- 注)比較例7は市販API SJ/ILSAC GF-2油(推奨交換距離は10,000~15,000km)

- 1) 聯粘度(100°C):4.0mm²/s。芳香族分:1.2質量%、粘度指数:123
  2) 職粘度(100°C):4.0mm²/s。芳香族分:4.5質量%、粘度指数:134
  3) 職粘度(100°C):4.0mm²/s。芳香族分:4.5質量%、粘度指数:102
  4) 職粘度(100°C):4.0mm²/s。芳香族分:21.9質量%、粘度指数:97
  5) 1ーデセンオリゴマー水素化物、酸粘度(100°C):4.0mm²/s。芳香族分:0.0質量%、粘度指数:123
  6) トリメテロールプロ・じとC。Cの最助酸との混合エステル、散粘度(100°C):4.3mm²/s。芳香族分:0.0質量%、粘度指数:125
  7) 重量平均分子量(Mw):約1900、整素含有量:1.8質量%、水ウ素含有量:0.5質量%
  8) 重量平均分子量(Mw):約1900、整素含有量:1.8質量%、水ウ素含有量:0.0質量%
  9) 重量平均分子量(Mw):約1900、整素含有量:1.8質量%、水ウ素含有量:0.0質量%
  10)重量平均分子量(Mw):約5100、整素含有量:3.0质量%、木中素含有量:0.0質量%
  10)重量平均分子量(Mw):約500、整素含有量:1.0质量%、木中素含有量:0.0質量%
  11)オクテルー3ー(3、5・ジーセーブテル4・ヒドロキシフェニル)プロピオネート
  12)アルトキルジフェニルフェン(アントルキ 法にとたの混合物)、音楽含有量:4.5質量%

- 12)アルキルジフェニルアミン(アルキル基はC』とC』の混合物)、窒素含有量:4.5質量%

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、長\*

- 12)アルヤルンソエールアミン(アルヤルのは13)を収益をあり、重素さす 13)を収益値: 500mgKOH/g、カルシウム含有量: 12.3質量% 14)全塩基値: 250mgKOH/g、カルシウム含有量: 9.4質量% 15)全塩基値: 180mgKOH/g、カルシウム含有量: 9.8質量% 16)ジテオカル/ミン種モリブデン、モリブデン含有量: 4.1質量% 17)ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤

[0046]

\*時間に渡って清浄性が維持できる内燃機関用潤滑油組成 物を提供できる。

# フロントページの続き

•			
(51) Int.Cl.7	識別記号	FI	テーマフート゛(参考)
C 1 0M 133/56		C 1 0M 133/56	
135/10		135/10	
135/24		135/24	
139/00		139/00	Α
159/22		159/22	
159/24		159/24	
// C10N 10:04		C 1 O N 10:04	
20:00		20:00	Z
20:02		20:02	
30:04		30:04	·
30:10		30:10	
40:04		40:04	•
40:08		40:08	

40:25

40:25

F ターム(参考) 4H104 BB05C BB24C BB35C BE07C BF03C BG03C BG06C BG13C BJ05C DA02A DB06C DB07C EA02A EA03C EA21A EB02 FA02 LA05 PA03 PA05

PA07 PA41